

## 新潟市及び新潟東港背後地における浮遊粒子状物質中 諸元素の由来と自然発生源の寄与率推定

谷中 隆明・福崎 紀夫・霜鳥 達雄

### 1. はじめに

浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter, 以下, SPM と略す) による大気汚染の機構を解明するためには, 自然発生源によるものと人為的発生源によるものを区別しなければならない。SPM は環境庁の環境大気測定局並びに大気汚染測定局をはじめとして, 県独自でも常時採取・分析されており, また各種の環境大気調査でもほとんど取り入れられる測定項目である。しかし, その測定結果について, 発生源寄与率の推定まで行われることはまだ少ない。その原因の1つとして, SPM の発生源には様々なものがあり, それぞれが多様な元素組成を有することがあげられる。SPM の発生源寄与率推定が試みられた例としては, a) Chemical Element Balance 法による個々の発生源寄与率推定<sup>1,2,3)</sup> b) Enrichment Factor (以下, EF と略す) による土壌由来とそれ以外からの由来の区別<sup>4,5)</sup>, c) 海塩粒子寄与率の推定<sup>6,7)</sup> が挙げられる。Chemical Element Balance 法は, 数多くの発生源に対する多元素分析データの集積を必要とする。

そこで, 比較的簡単な EF を用いることとし, 海塩粒子の元素組成を参考にしながら, 新潟市街地 (1 地点) 及びその郊外にあたる東港背後地 (3 地点) における SPM の土壌及び海塩粒子寄与率を推定し, 併せて, 主として人為的発生源が予想される元素の選定を行ったので報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 試料採取及び分析方法

試料採取地点を図-1 に示す。国設新潟 (国設大気汚染測定局新潟局舎) は新潟市街地の山ノ下地区にあって, 周囲には住宅, 各種工場が混在している。また東港背後地にあたる 3 地点は, 新潟市街地の西, 15~20 km に位置し, 果樹園あるいは水田地帯のなかにある。

#### 1) 東港背後地における土壌及び SPM

土壌試料: 3 地点とも未耕地 (杉谷内は大気汚染測定局舎近傍の松林, 佐々木は墓地脇の空地, 松浦は神社境内) とし, それぞれ地表から約 3 cm までの土壌を採取した。採取試料は, 風乾後 2

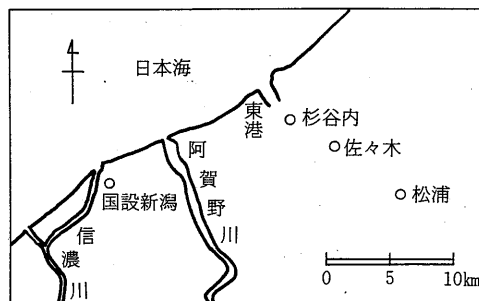


図-1 試料採取地点

mm のサランネット製ふるいを通し分析に供した (採取: 昭和56年7月)。

SPM: 土壌採取地点近傍で, ローボリウム・エアサンブラにより25日間採取した (採取: 昭和56年8月, 昭和57年8月)。ろ紙は東洋汙紙 TM-300 (直径 110 mm) を用いた。

分析法: 中性子放射化分析法。ただし, 水銀のみは硝酸・過酸化水素分解の後, 還元気化・原子吸光法による。

#### 2) 国設新潟における SPM

水銀以外は, 全て環境庁の調査データ<sup>8,9)</sup> による。なお, 同調査も, ローボリウム・エアサンブラによって25日間試料採取を行った後, 試料を放射化分析したものである。また, 水銀については, 1) と同様に試料採取し, 分析を行った。

#### 2.2 土壌の指標元素選定と, SPM 中に占める土壌粒子の寄与率推定方法

土壌由来の指標元素としては, 一般にアルミニウム<sup>10)</sup>, あるいはスカンジウム<sup>4,5)</sup> が用いられる。しかし, いずれを用いるのが適当かについては明確にされていない。指標元素の要件としては, a) SPM を構成する土壌以外の発生源からの寄与が, 土壌に比べて無視できるほど少ないこと, b) 地域差が少ないことが挙げられる。条件 a) については, 真室らによる諸発生源に関するデータ<sup>10,11,12,13)</sup> から, アルミニウムはアルミ精錬用熔

融炉及びアスファルト骨材乾燥炉，スカンジウムはアスファルト骨材乾燥炉及びクロム・イエロー乾燥炉からの発生が注目される以外は，人為的発生の少ない元素と考えられる。また，海水の分析値<sup>14)</sup>から海塩粒子中のアルミニウム及びスカンジウム濃度を計算すると，それぞれ0.29，0.01  $\mu\text{g/g}$ と非常に低値を示すことから，両元素とも海塩粒子からの寄与は十分無視し得ると考えられる。一方，条件b)については，しばしば土壌の多元素分析値として引用されるBowenの集計表<sup>15)</sup>によれば，アルミニウムは1~30% (平均7.1%)であるのに比べて，スカンジウムは10~25  $\mu\text{g/g}$  (平均7  $\mu\text{g/g}$ )である。つまり，スカンジウムは土壌の微量成分でありながら，非常に一定した値を示している。この元素は，後に示す東港背後地における土壌の分析値についてもBowenの値の範囲内にあり，3地点間のばらつきも小さいことから，土壌の指標元素として，スカンジウムを用いることとする。

次に，SPM中の諸元素について，土壌粒子からの寄与の割合をみるために，土壌粒子に対するSPMのEFを求めた。指標元素は前述の理由からスカンジウムとした。EFは，

$$EF = \frac{(C(M)/C(Sc))_{SPM}}{(C(M)/C(Sc))_{Soil}}$$

で表わされる。ここでMは各元素，Cは土壌あるいは，SPM中各元素の濃度を表わす。ある元素についてEF値が約1のとき，SPM中のその元素はほぼ土壌のみに由来すると考えられ，またEF値が大きくなるほど土壌以外からの寄与によるものと判定される。

### 2.3 SPM中に占める海塩粒子寄与率の推定方法

海塩粒子の指標元素としては，一般にナトリウムが用いられている<sup>6,7)</sup>。もう1つの主要元素である塩素については，大気中に気体状の硝酸が存在すると，塩化ナトリウムとの反応によって塩化水素を生成するいわゆるchlorine loss<sup>7,16)</sup>が懸念されることから，適当ではない。しかし，ナトリウムは，一方では土壌の主要元素であり，SPM中の土壌粒子は海塩粒子より多いと考えられていることから，SPMへの土壌粒子からの寄与分を差し引いたうえで，海塩粒子中ナトリウム濃度(30%)から，SPM中の海塩粒子寄与率を算定することとした。

### 2.4 土壌粒子及び海塩粒子以外に由来する元素の推定方法

国設新潟と東港背後地におけるEF値及び海塩粒子の影響等を考慮して選定することとした。

## 3. 解析結果及び考察

### 3.1 土壌の多元素分析結果

図-2に，東港背後地における土壌の分析結果を示す。平均値0.1%以上の濃度を示すものは，アルミニウム(5.2%)，カリウム(3.3%)，鉄(1.8%)，ナトリウム(1.5%)，カルシウム(0.83%)，チタン(0.13%)の5元素である。指標として用いるスカンジウムは6.1  $\mu\text{g/g}$ であった。なお，Bowenの集計値の平均値と図-2に示した値を比較したところ，両者の分析値の比はセレンを除いて0.2から5の範囲にあり，良い一致を示した。

### 3.2 SPM中に占める土壌粒子及び海塩粒子の寄与率推定

土壌粒子以外からSPMにもたらされるスカンジウム

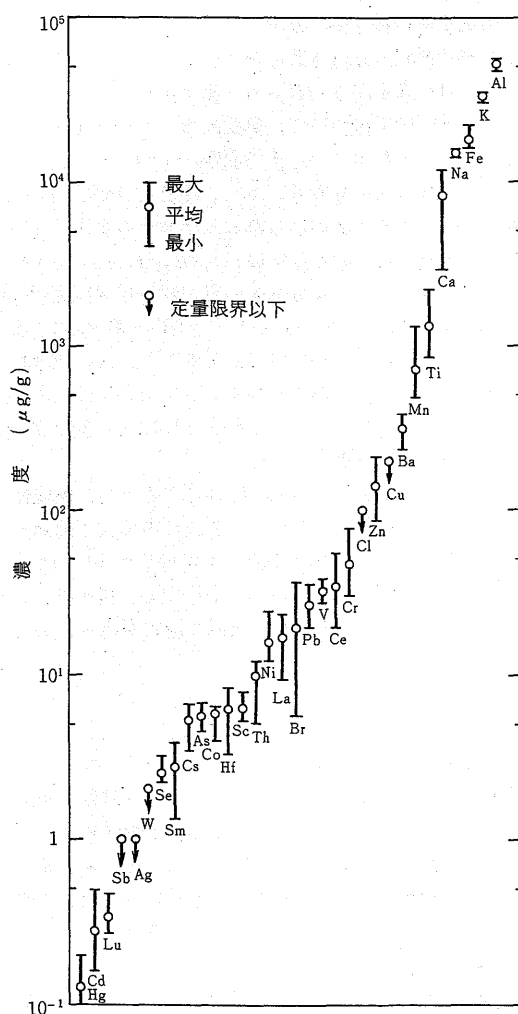


図-2 東港背後地(杉谷内, 佐々木, 松浦)における未耕地表層土壌の諸元素濃度(昭和56年7月)

表-1 SPM中に占める土壌粒子と海塩粒子の割合

地 点	土 壌 粒 子		海 塩 粒 子	
		平均		平均
東港背後地	杉谷内	73%	4.6%	
	佐々木	66%	2.2%	3.3%
	松 浦	(17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3.2%	(0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
国設新潟		50%		7.8%
		(21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		(3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

は無視できるとすれば、SPM中の土壌粒子の割合は表-1のようになる。また、表-1の土壌粒子寄与率の計算値と土壌中のナトリウム濃度からSPM中ナトリウムの土壌粒子寄与分を差し引き、残りが全て海塩粒子由来と考えると、SPM中に占める海塩粒子の割合は同じく、表-1に示したようになる。一般にSPM中に占める海塩粒子の割合を算定する際に、ナトリウムの土壌からの寄与分を差し引かないが、当データの場合両者からの寄与はほぼ同程度になり、土壌の影響は無視し得ない。またこのことは、chlorine lossを考える上でも重要なことと思われる。

表-1によれば、土壌粒子については東港背後地と新潟でそれぞれSPMの66%及び50%を占め、海塩粒子についてはそれぞれ約3%及び8%と、土壌粒子がSPMの主要発生源であることが推定された。なおこれらの値は、大気中における濃度に換算すると、角脇<sup>7)</sup>による名古屋

での大気中土壌粒子推定濃度約15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び海塩粒子推定濃度約3  $\mu\text{g}/\text{g}$ とほぼ一致する値であった。

以上は、8月について算定した値であったが、国設新潟については毎月のSPM中諸元素濃度が得られているので、同様の手法によって昭和55、56年度の24ヶ月分にわたる土壌粒子濃度及び海塩粒子濃度の経月変化を計算した。結果を、図-3に示す。この図によれば、SPMは春期にわずかながら高い傾向を示すが、その中で土壌粒子の占める割合は非常に高く、特に4、5月は、SPMの大部分が土壌粒子と推定される。一方、初夏から初冬にかけては、SPM中に占める土壌粒子は50%以下に減少する。大気中濃度では、年間を通じて数  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から約60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで大きな変化を示す。また、海塩粒子については、年間を通じてSPMの数%から10数%、大気中濃度でも1から5  $\mu\text{g}/\text{g}$ と、土壌粒子ほど大きな季節変動は示さないようである。

### 3.3 EFの計算結果

国設新潟と東港背後地のSPMについて、土壌に対するEFを計算した結果を表-2に示す。なお、東港背後地の値は、杉谷内、佐々木、松浦の3地点個々について求めたEF値の幾何平均値を示した。二、三の元素を除いて他は全て国設新潟の方がEF値が高値を示し、土壌以外の発生源の影響をより強く受けていることを示唆している。

もう一つの自然発生源としての海塩がEF値に及ぼす

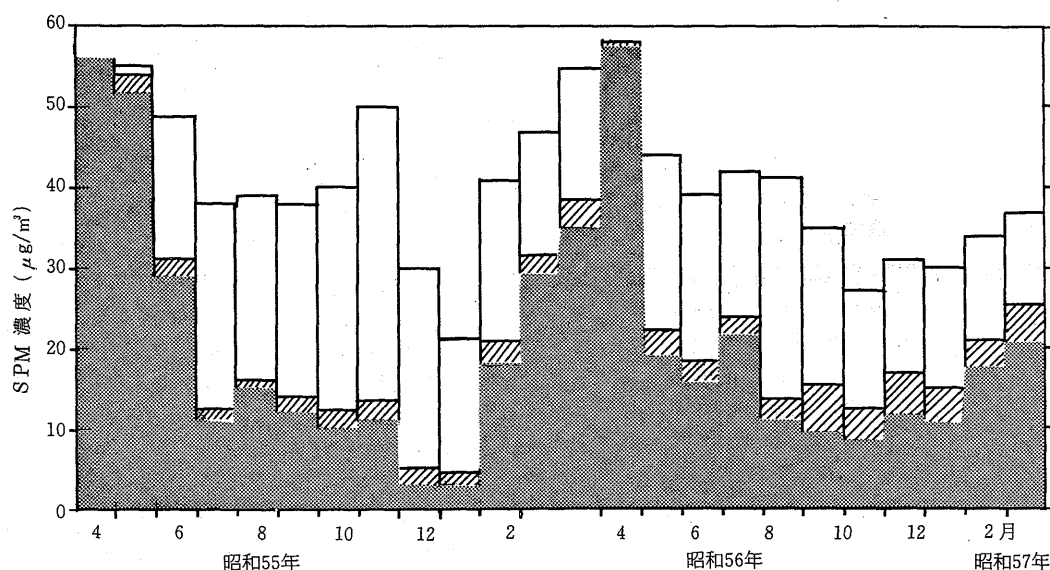


図-3 SPM中に占める土壌粒子と海塩粒子の割合の経月変化(国設新潟)

■ : 土壌粒子, ▨ : 海塩粒子, □ : その他

影響を推定するために、東港背後地の土壌に対する海塩粒子中諸元素の濃度比を求めた結果を表-3に示す、表-1から、SPM 中における土壌粒子に対する海塩粒子の比は、東港背後地では約 1/20、国設新潟では約 1/6 であるから、表-2に示した EF のうち海塩粒子による影響を受けている主な元素とその EF 値への寄与は、概略次のようになる。

塩素（国設新潟：900，東港背後地：300）

臭素（同上：20，同上：5）

ナトリウム（同上：3，同上：1）

カルシウム（同上：0.2，同上：0.07）

表-2 国設新潟及び東港背後地の SPM に関する土壌に対する EF

EF 値の範囲	国 設 新 潟	東 港 背 後 地
$1000 \leq EF$	Cd (1900)	
$300 \leq EF < 1000$	Pb (390)	
$100 \leq EF < 300$	Sb (200<), Zn (170) As (110)	Sb (110<), Cd (<300)
$30 \leq EF < 100$	Hg (95), Se (61) Br (33)	Pb (59), As (59) Cl (55<), Ni (<34)
$10 \leq EF < 30$	V (20), Cr (16) Ag (14<), Cl (14<)	Br (27), Zn (18) Se (<11)
$3 \leq EF < 10$	Al (7.9), Ni (<7.3) Co (6.2), Ba (<6.1) Cu (5.7<), Mn (5.4) Na (4.1), Cs (3.7)	Hg (8.5), Lu (<7.7) V (6.6), Ba (<5.1) Cr (<3.5)
$EF < 3$	Lu (<2.8), Ca (2.3) Ce (2.0), Ti (1.7) Fe (1.4), Th (1.1) Sm (0.93), La (<0.84) K (0.59), Hf (0.55)	Ca (2.3), Na (2.0) La (2.0), K (1.8) Co (1.7), Ti (1.6) Al (1.2), Mn (1.2) Sm (1.2), Ce (<1.2) Th (0.79), Fe (0.77) Hf (<0.74), Cs (<0.57)

表-3 土壌（東港背後地）に対する海塩粒子中の諸元素濃度比

元素	海塩/土壌	元素	海塩/土壌	元素	海塩/土壌
Cl	$(5.5 \times 10^3 \text{以上})^*$	Cd	$6 \times 10^{-3}$	Zn	$2 \times 10^{-4}$
Br	$1.0 \times 10^2$	Pb	$4 \times 10^3$	Cu	$(1 \times 10^{-4} \text{以上})^*$
Na	$2.0 \times 10^1$	Co	$2 \times 10^{-3}$	Mn	$9 \times 10^{-5}$
Ca	$1.4 \times 10^0$	V	$2 \times 10^{-3}$	Ti	$2 \times 10^{-5}$
K	$3.3 \times 10^{-1}$	W	$(2 \times 10^{-3} \text{以上})^*$	Cr	$2 \times 10^{-5}$
Se	$4 \times 10^{-2}$	Th	$2 \times 10^{-3}$	Fe	$2 \times 10^{-5}$
Ba	$(1 \times 10^{-2} \text{未満})^*$	Sm	$1 \times 10^{-3}$	Sc	$2 \times 10^{-5}$
Hg	$7 \times 10^{-3}$	Ni	$6 \times 10^{-4}$	Al	$6 \times 10^{-6}$
As	$6 \times 10^{-3}$	La	$5 \times 10^{-4}$		
Cs	$6 \times 10^{-3}$	Ce	$3 \times 10^{-4}$		

\* 未満，以上の表示は，それぞれ海塩粒子あるいは土壌粒子中の濃度が定量下限未満であることによる。

これらを表-2に示した EF 値と比較すると，SPM 中の塩素と臭素はほとんど海塩粒子由来，ナトリウムが土壌粒子と海塩粒子が同程度に寄与，カルシウムが大部分土壌粒子によるもので，わずかに海塩粒子が寄与していると推察される。なお表-2に示した他の元素については，海塩粒子の影響を十分無視し得る。

### 3.4 土壌及び海塩以外から主として発生される元素の推定

表-2に示した EF について，東港背後地に対する国設新潟の比をとり，その比が3以上になる元素を示すと表-4のようになる。これらの元素は，前項での考察か

表-4 東港背後地の EF 値に対する国設新潟の EF 値の比（3 以上のもの）

元素	(EF) 国設新潟 (EF) 東港背後地	元素	(EF) 国設新潟 (EF) 東港背後地
Hg	11	Mn	4.5
Zn	9.4	Co	3.6
Al	6.6	Cs	3<
Pb	6.6	V	3
Cd	6<		

らいずれも海塩粒子からの影響は無視できると考えられる。また，東港背後地は田園地帯にあり，国設新潟に対する対照地点とみなせば，これら9元素は人為的発生源による影響を強く受けているものと推定される。なお，表-2によれば，アルミニウム，マンガン，コバルト及びセシウムについては EF 値がいずれも10未満であり，これらの元素の SPM による大気汚染を評価する際には土壌粒子からの影響を考慮する必要がある。

## 4. ま と め

- 1) 土壌粒子の指標元素としては，一般にアルミニウム及びスカンジウムが用いられる。しかし前者は，国設新潟で人為的発生源からの影響を強く受けていると推定される元素の1つであること，後者は人為的発生が少なく土壌中濃度がほぼ一定であることから，土壌粒子の指標元素としてスカンジウムが適当と考えられる。
- 2) 海塩粒子の指標元素としてナトリウムを用い，SPM 中の海塩粒子寄与率を算定するには，土壌粒子からのナトリウム寄与分を差し引く必要がある。
- 3) 国設新潟と東港背後地における夏季（8月）の SPM 中土壌粒子及び海塩粒子を算定したところ，土壌粒子はそれぞれ50，66%（大気中濃度で21，17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），海塩粒子はそれぞれ3.3，7.8%（大気中濃度で0.8，3.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。

4) 国設新潟における SPM 中土壌粒子と海塩粒子の寄与率の年間変動は、前者が非常に大きく(約10~100%)後者が比較的一定(数%~10数%)の傾向を示した。

5) 国設新潟における SPM 中諸元素のうち、東港背後地との比較から、人為的発生源からの影響を強く受けていると推定される元素として、水銀、亜鉛、鉛、カドミウム、バナジウム、土壌粒子からの寄与に加えて人為的発生源からの影響を受けていると推定される元素として、アルミニウム、マンガン、コバルト、セシウムが考えられた。

(当報告における国設新潟の SPM 中水銀及び東港背後地に関するデータは、昭和56、57年度新潟東港地区及びその背後地における環境大気中の重金属類等の調査の一環として得られたものを使用した。)

### 謝 辞

当報告をまとめるにあたり、貴重な文献を提供して下さい、大阪府立放射線中央研究所溝畑朗氏に感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) 松尾行之, 樋口 雅: 公害と対策, **14**, 968 (1978).
- 2) 溝畑 朗, 真室哲雄: 大気汚染学会誌, **15**, 198 (1980).
- 3) 溝畑 朗, 真室哲雄: 同上, **15**, 225 (1980).

4) Cawse, P. A.: Harwell (A Survey of atmospheric trace elements in the U.K., 1972-73), p.29 (1974).

5) 真室哲雄, 溝畑 朗: 大気汚染学会誌, **14**, 17 (1979).

6) 藤村 満, 矢野 直, 橋本芳一: 日化, **1978**, 456.

7) 角脇 怜: 日化, **1980**, 141.

8) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和55年度一般環境大気測定局測定結果報告, p. 2138 (1981)

9) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和56年度一般環境大気測定局測定結果報告, p. 2175 (1982).

10) 真室哲雄, 溝畑 朗, 久保田寅英: 大気汚染学会誌, **14**, 190 (1979).

11) 真室哲雄, 溝畑 朗, 久保田寅英: 同上, **14**, 296 (1979).

12) 真室哲雄, 溝畑 朗, 久保田寅英: 同上, **15**, 129 (1980).

13) 真室哲雄, 溝畑 朗, 久保田寅英: 同上, **15**, 167 (1980).

14) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 2, p. 250 (1972), (共立出版).

15) Bowen, H. J. M.: Trace Elements in Biochemistry, p.39 (1966), (Academic Press).

16) 小林禎樹, 池沢 正, 渡辺 弘: 大気汚染学会誌, **14**, 401 (1979).